

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-295444

(P2003-295444A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 216/38		C 0 8 F 216/38	4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数29 O L 外国語出願 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2002-296564(P2002-296564)	(71) 出願人 59615668 シップレーカンパニー エル エル シー Shipley Company, L. L. C.
(22) 出願日 平成14年10月9日 (2002.10.9)	
(31) 優先権主張番号 60/327800	アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
(32) 優先日 平成13年10月9日 (2001.10.9)	マルボロ フォレスト・ストリート455
(33) 優先権主張国 米国 (U S)	455 Forest Street, Ma rlborough, MA 01752 U. S. A
	(74) 代理人 100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセタール/脂環式ポリマーおよびフォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れたリソグラフィ特性を賦与することのできる新規なポリマーの提供。

【解決手段】 光活性成分および脂環式単位およびフォトリソグラフィ用アセタール単位を含むポリマーを含むフォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光活性成分および脂環式単位およびフォト酸レイビルアセタール単位を含むポリマーを含むフォトレジスト組成物。

【請求項 2】 脂環式単位がアセタール単位の置換基である、請求項 1 記載のフォトレジスト。

【請求項 3】 脂環式単位が炭素脂環式単位である、請求項 1 または 2 記載のフォトレジスト。

【請求項 4】 脂環式単位がヘテロ脂環式単位である、請求項 1 または 2 記載のフォトレジスト。

【請求項 5】 アセタール単位が脂環式単位とは異なるポリマー単位である、請求項 1 記載のフォトレジスト。

【請求項 6】 ポリマーがアセタール基と脂環式基を含むアクリレートの前重合されたものを含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 7】 ポリマーが 1 以上のアセタール置換基を有するフェニル基を含む、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 8】 ポリマーが芳香族単位を含む、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 9】 ポリマーがフェニル単位を含む、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 10】 ポリマーが実質的に芳香族単位を含まない、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 11】 ポリマーがさらにラクトン、酸無水物、またはニトリル単位を含む、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 12】 ポリマーがターポリマー、テトラポリマー、またはペンタポリマーである、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト。

【請求項 13】 ポジ型フォトレジストレリーフイメージの形成方法であって、(a) 請求項 1 から 12 のいずれか 1 項記載のフォトレジストのコーティング層を基体上に適用し、(b) フォトリソレジスト層を露光し、現像し、レリーフイメージを得ることを含む、方法。

【請求項 14】 フォトリソレジスト層が約 300 nm 未満の波長の放射線で露光される、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】 フォトリソレジスト層が約 200 nm 未満の波長の放射線で露光される、請求項 13 記載の方法。

【請求項 16】 フォトリソレジスト層が約 248 nm、193 nm または 157 nm の波長の放射線で露光される、請求項 13 記載の方法。

【請求項 17】 請求項 1 から 12 のいずれか 1 項記載のフォトレジスト組成物のコーティング層をその上に有するマイクロエレクトロニクスウエハー基体を含む、製品。

【請求項 18】 脂環式単位とフォト酸レイビルアセタール単位を含むポリマー。

【請求項 19】 脂環式単位がアセタール単位の置換基で

ある、請求項 18 記載のポリマー。

【請求項 20】 アセタール単位が脂環式単位とは異なるポリマー単位である、請求項 18 記載のポリマー。

【請求項 21】 脂環式単位が炭素脂環式単位である、請求項 18、19 または 20 記載のポリマー。

【請求項 22】 脂環式単位がヘテロ脂環式単位である、請求項 18、19 または 20 記載のポリマー。

【請求項 23】 ポリマーがアセタール基と脂環式基を含むアクリレートの前重合されたものを含む、請求項 1 から 22 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 24】 ポリマーが 1 以上のアセタール置換基を有するフェニル基を含む、請求項 18 から 23 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 25】 ポリマーが芳香族単位を含む、請求項 18 から 24 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 26】 ポリマーがフェニル単位を含む、請求項 18 から 24 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 27】 ポリマーが実質的に芳香族単位を含まない、請求項 18 から 24 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 28】 ポリマーがさらにラクトン、酸無水物、またはニトリル単位を含む、請求項 18 から 27 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 29】 ポリマーがターポリマー、テトラポリマー、またはペンタポリマーである、請求項 18 から 28 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、フォト酸レイビルアセタール基と脂環式部位、たとえば、アダマンチル、ノルボルニル、フェニルなどを含む新規なポリマー、およびそのようなポリマーのフォトレジスト組成物のための樹脂成分としての使用、特に化学増幅ポジ型レジストであって、たとえば、300 nm 以下、および 248 nm および 193 nm といった短波長で効果的にイメージ付けできるものに関する。

【0002】 フォトリソレジストは、基体への画像の転写に使用される感光性フィルムである。フォトリソレジストのコーティング層は基体上で形成され、それから、フォトリソレジスト層は、フォトリソマスクを通して活性化放射線露光で露光される。そのフォトリソマスクは、活性化放射線に対し非透過性の領域と活性化放射線に対し透過性の他の領域を有する。活性化放射線での露光により、フォトリソレジストコーティングは光誘起による化学変換を受け、それによりフォトリソマスクパターンがフォトリソレジストを塗布された基体へ転写される。露光に引き続き、フォトリソレジストは現像され、基体の選択的処理を許容するレリーフイメージが提供される。

【0003】 フォトリソレジストは、ポジ型またはネガ型のいずれかであり得る。大部分のネガ型フォトリソレジストにとって、活性化放射線露光されたコーティング層部分

は、光活性化化合物及びフォトレジスト組成物の重合剤との反応において重合し又は架橋する。結果的に、その露光されたコーティング部分は、未露光部分よりも現像溶液に対する溶解性が減少する。ボジ型フォトレジストについては、未露光領域が現像液に対する溶解性が比較的少ないまま残るのに対し、露光部分は現像溶液に対し溶解性が增大する。フォトレジスト組成物は、Deforest, Photorealist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975およびMoreau, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, ch. 2および4に記載されている。

【0004】より最近、化学増幅型レジストの使用が、特にサブミクロン画像の形成及び他の高性能用途において増加している。斯かるフォトレジストはネガ型又はポジ型であってもよく、一般に、光生成酸の単位当たりに多くの架橋形成（ネガ型レジストの場合）又は脱保護反応（deprotection reaction）（ポジ型レジストの場合）が含まれる。化学増幅されたポジ型レジストの場合には、ある種のカチオン光重合開始剤が、フォトレジストバインダーのペンダントである特定の「プロテクト」基の開裂又はフォトレジストバインダー骨格に含まれる特定の基の開裂を誘導するのに使用されていた。例えば、米国特許第5,075,199号；4,968,581号；4,883,740号；4,810,613号；及び4,491,628号及びカナダ特許出願第2,001,384号に開示がある。斯かるレジストのコーティング層の露光を通してプロテクト基の開裂に際しては、塩基性官能基、例えば、カルボキシル又はイミド基が形成されレジストコーティング層の露光及び未露光領域における異なる溶解特性が生ずる。更に、R. D. アレン等のSPIEの会報、2724:334-343 (1996)；P. Trefonas等の第11回フォトリソロジー国際学会会報 (Soc. of Plastics Engineers)、44-58頁 (1997年、10月6日)の開示を参照。

【0005】現在入手可能なフォトレジストは多くの用途に適しているが、現在のレジストは、特に、高度に解像した0.5ミクロン以下の及び0.25ミクロン以下の像の形成等を必要とする高性能用途には著しい欠陥をも提示する。

【0006】従って、約250nm以下あるいは更に約200nm以下、例えば、248nm (KrFレーザにより提供)又は193nm (ArF露光ツールにより提供)の露光放射線をはじめとする短波長放射線でフォトレジストに露光することができフォトレジストに、開心が

高まってきている。ヨーロッパ公開出願EP915382A2参照。そのような短い露光波長を使用することによりより細かい像の形成を可能にすることができる。従って、248又は193nm露光で充分解像された画像を生じさせるフォトレジストは、より小さな次元の回路パターンに恒常的な工業的要求、例えば、より大きな回路密度及び向上したデバイス性能を促進するための著しく小さな（例えば0.25ミクロン以下の）像の形成を可能にすることができた。

【0007】しかしながら、現在ある多くのフォトレジストは、一般に1-ライン (365nm) 及びG-ライン (436nm) 露光のような比較的長波長において画像形成するように設計されており、一般に200nm未満のような短波長における画像形成には不向きである。より短波長のレジスト、たとえば、248nmの露光で有効なもの、一般にたとえ、193nmのような200nm未満の露光において適当ではない。たとえば、最近のフォトレジストは193nm等の極めて短い露光波長に対し、非常に非適性になり得るで、それにより結果的に解像度の悪い画像を生ずる。

【0008】我々は、新規なポリマー、および樹脂成分として該ポリマーを含むフォトレジスト組成物を見いだした。本発明のポリマーは脂環式基 (cage base) および、フォトレジストの存在下においてデプロテクト反応を起こすことのできるアセタール基を含む。好ましくは、脂環式基はアセタール基と一体であり、すなわちアセタール基は脂環式置換基を有する。

【0009】我々は、本発明のそのようなポリマーの使用は、該ポリマーを含むフォトレジストに顕著なリソグラフィ特性を賦与することを見いだした。たとえば、脂環式基は、脂環式基を含まない対照のポリマーと比較して、向上したコントラストを与える。さらに、比較的嵩高く、分子量の大きな脂環式基は、デプロテクト反応の間に望ましくないガス発生を起こしにくい傾向がある。さらに、脂環式基はフォトレジスト加工の間に使用されるプラズマエッチングに対して顕著な抵抗性を示す。フォトレジスト加工副生成物はまた、溶解促進剤として作用し、すなわち、露光されたレジスト領域の水溶性アルカリ溶液への溶解を容易にする。

【0010】本発明のポリマーの脂環式基は、好ましくは炭素脂環式基（すなわち、環員がすべて炭素である基）、またはヘテロ脂環式基（すなわち、脂環式基が1以上のヘテロ環員、たとえば、N、OまたはS、より典型的にはOまたはSを有する基）である。すくなくともいくつかの用途においては、炭素脂環式基が好ましい。そのような脂環式基は好ましくはポリマーのアセタール基の置換基である。たとえば、本発明のポリマーは好適には以下の式の基を有する。

—O— (CX₁) —O— (CX₂Y') —n— 脂環式基
[式中、X、Y、X' およびY' はそれぞれ独立に水素

または非水素の置換基であるかまたは、1以上の(C X' Y')は芳香族基、たとえばフェニルであり、nは1以上の整数であり、典型的には1ないし6、7または8であり、脂環式基は炭素脂環式基またはヘテロ脂環式基であり、たとえば、任意に置換されたアダマンチル、任意に置換されたノルボルニル、および任意に置換されたフェンチルである。特に好ましい炭素脂環式基としては、メチルアダマンチル、エチルフェンシル、任意に置換されたビナニル、任意に置換されたトリシクロデカニルであり、特に8-エチル-8-トリシクロデカニルのようなアルキル置換トリシクロデカニルである。ヘテロ脂環式基の例としては、たとえば、テトラヒドロフラン、モルホリンなどがあげられる。

【0011】本発明のポリマーのアセタール基はあらかじめ形成されたポリマーの上にグラフトされることができ、または重合されて本発明のポリマーを提供できるモノマーの置換基であっても良い。たとえば、そのようなアセタール基は、反応性のポリマー基、たとえば、ヒドロキシ、カルボキシなどにグラフトさせることができ、たとえば、フェノール含有ポリマーのフェノール性炭素の上にビニルエーテルをグラフトさせることができる。そのようなアセタール基を含むアクリレートモノマーも、好適に重合されて本発明のポリマーを提供する。

【0012】本発明のポリマーは、上記の基に加えてさらに単位を含むことができる。たとえば、本発明のポリマーは、メタアクリロニトリルおよびアクリロニトリルの重合により提供されるニトリル単位を含むことができる。さらなるコントラスト向上性基、たとえば、メタアクリル酸、アクリル酸、およびフォト酸レイビルエステルとして保護されたそのような酸、たとえば、エトキシエチルメタアクリレート、 ϵ -ブトキシメタアクリレート、 ϵ -ブチルメタアクリレートなどの反応により提供されるものも本発明のポリマー中に存在することができる。

【0013】本発明の一般に好ましいポリマーは、2、3、4または5個の異なる繰り返し単位を含み、すなわちコポリマー、ターポリマー、テトラポリマー、および

ペンタポリマーであって、本明細書に開示されたように1以上の脂環式基とアセタール基を含む。

【0014】193nmでイメージされるフォトレジストにおいて使用される本発明のポリマーは、好ましくはフェニルおよび他の芳香族基を実質的に含まない。例えば、好ましいポリマーは、約5モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは約1又は2モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは約0.1モルパーセント未満、0.02モルパーセント未満、0.04モルパーセント未満及び0.08モルパーセント未満の芳香族基及び更に好ましくは0.01モルパーセント未満の芳香族基を含む。特に好ましいポリマーは、完全に芳香族基を含まない。芳香族基は、200nm未満の放射線に対し高吸収性であり、従って、斯かる短波長放射線ではイメージされるフォトレジストに使用されるポリマーには望ましくない。

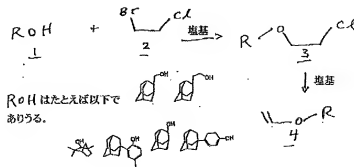
【0015】本発明は、またレリーフイメージを形成する方法を提供し、該方法は、それぞれのラインが本質的に垂直なサイドウォールを有し、ライン幅が約0.40ミクロン未満、さらには約0.25ミクロン未満、0.20ミクロン未満、または0.16ミクロン未満であるパターンのような、高解像度のレリーフイメージを形成する方法を包含する。本発明は、更にその上にコーティングされた本発明のポリマー、フォトレジスト及びレリーフイメージを有するマイクロエレクトロニクスウェア、液晶ディスプレイ、又はフラットパネルディスプレイ基体のような基体を含む製品を提供する。本発明の他の態様は以下に記載される。

【0016】上記のように本発明のポリマーは脂環式部位を含み、これは好ましくはフォト酸レイビルアセタール基の置換基である。そのような基は好適には脂環式基を含むビニルエーテルにより提供される。ビニルエーテルは、好適には脂環式アルコールにより提供される。たとえば合成の例が以下のスキームIにより与えられる。

【0017】

【化1】

スキーム I

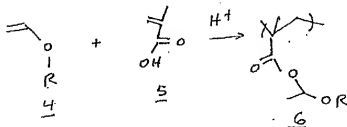


【0018】上記のスキームIにおいて、脂環式アルコ 50 ール1は、2-ジハロエチル2と、たとえば、ナトリ

ウムハイドライド、リチウムアルミニウムハイドライドなどのハイドライドのような塩基の存在下で、たとえば、テトラハイドロフランなどの好適な溶剤中で反応させられる。得られたハローエーテル 3 は適当な塩基で処理されて、脂環式ビニルエーテル 4 を提供する。デヒドロハロゲン化反応のための適当な塩基としては、たとえば、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンスルフェートのようなアルキルアンモニウム塩の存在下における水酸化ナトリウムもしくはカリウムがあげられる。脱離反応は種々の溶剤中で行うことができ、水とベンゼン、トルエンおよび/またはキシレンのような水と芳香族溶剤のような混合溶剤系が挙げられる。

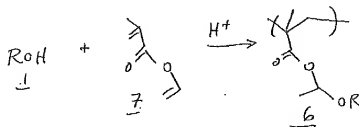
【0019】そのようなビニルエーテル化合物 4 は、ついであらかじめ形成されたポリマーに、たとえば酸性条

スキーム 2



【0022】上記のスキーム 2 に示されたように、ビニルエーテル 4 は、メタアクリル酸 5 により例示される水酸基またはカルボキシ部位を有するモノマーの存在下で反応され、脂環式部位 R を有するポリマー 6 のフォト酸レイビル単位を含む重合単位を提供する。脂環式基 R の例は、先のスキーム 1 において ROH 化合物の R 基として示されている。単位 5 は他の単位と共重合してコポリマー、ターポリマー、テトラポリマーなどを提供することができる。たとえば、単位 5 と共重合するのに好適な

スキーム 3



【0025】上記のスキーム 3 に示されたように、脂環式アルキル 1 は、ビニルメタアクリレート 7 により例示される水酸基またはカルボキシ部位を有するジビニルモノマーの存在下で反応され、脂環式部位 R を有するポリマー 6 のフォト酸レイビル単位を含む重合単位を提供する。脂環式基 R の例は、先のスキーム 1 において ROH

50

件下で、たとえば、フェノール系ポリマーの水酸基に、またはカルボキシもしくは他の水酸基のようなポリマーの反応性基にグラフトされることができる。たとえば、あらかじめ形成されたポリマーは適当な溶剤中で、ビニルエーテル化合物およびたとえば、塩酸、硫酸、マロン酸などの酸と混合されることができる。好適な溶剤としては、たとえば、アセトン、テトラヒドロフラン、ジグリムおよびジオキサンが挙げられる。

【0020】ビニルエーテル化合物 4 は重合してアセタール/脂環式基を含むポリマーを提供することのできるモノマーのための試薬として使用することもできる。この方法は以下のスキーム 2 に示される。

【0021】

【化 2】

基としては、任意に置換されたスチレン、任意に置換されたフェノール、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどがあげられる。

【0023】脂環式アルコール 1 も、重合してアセタール/脂環式基を含むポリマーを提供することのできるモノマーのための試薬として使用することもできる。この方法は以下のスキーム 2 に示される。

【0024】

【化 3】

化合物の R 基として示されている。スキーム 2 の単位 5 について上述したように、単位 7 は他の単位と共重合してコポリマー、ターポリマー、テトラポリマーなどを提供することができる。たとえば、単位 5 と共重合するのに好適な基としては、任意に置換されたスチレン、任意に置換されたフェノール、アクリロニトリル、メタア

リロニトリルなどがあげられる。

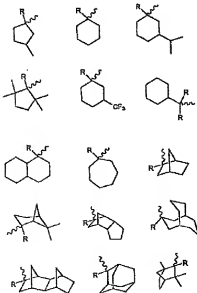
【0026】本発明のポリマーの好ましい脂環式部位は、かなり大きな体積を有する。そのような嵩高い脂環式基は本発明のフォトレジストにおいて使用された際に向上した解像度を提供する。

【0027】より詳細には、好ましい脂環式基は少なくとも約125または約130立方オングストロームの分子容、より好ましくは少なくとも約135、140、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、または200立方オングストロームの分子容を有する。約220または250立方オングストロームよりも大きな脂環式基は少なくともいくつかの用途においてはあまり好ましくない。本発明において分子容とは、最適化された化学結合長さおよび角度を提供する標準的コンピュータモデリングにより決定される体積の大きさを示す。本発明において分子容を決定するための好ましいコンピュータプログラムはTriposから入手可能なAlchemy 2000である。コンピュータによる分子サイズの決定についてのさらなる議論については、Tomoteru, Polymers for Advanced Technologies, 第4巻、277~287ページ参照。

【0028】本発明のポリマーの特に好ましい脂環式基としては、以下の3級の基があげられる。波線はエステル基のカルボキシル酸基への結合を示し、Rは好適には水素またはより好ましくは任意に置換されたアルキル、特にメチル、エチルなどのC1-8 アルキルである。

【0029】

【化4】



【0030】本発明のポリマーは、アセタール基以外のフォト酸レイビル基をはじめとする脂環式部位を含まないフォト酸レイビル基を含むこともできる。たとえば、本発明のポリマーはフォト酸レイビルエステル単位、た

たとえばフォト酸レイビルアルキルエステルを含むことができる。一般に、フォト酸レイビルエステルのカルボキシル酸基（すなわち以下において下線を付したカルボキシル酸基：-C(=O)O-）は、4級炭素に共有的に結合されている。分岐したフォト酸レイビルエステル、たとえば、 t -ブチルおよび-C(CH₃)₂CH(CH₃)₂は一般に好ましい。

【0031】本発明のポリマーのアセタール基に加えて好ましいフォト酸レイビル基は、3級脂環式基炭化水素エステル部位を有するエステルである。好ましい3級の脂環式炭化水素エステル部位は多環式基、たとえばアダマンチル、エチルフェニル基またはトリシクロプロカン部位である。本発明において、「3級脂環式エステル基」または類似した用語は、3級脂環式炭素の炭素がエステル酸素と共有結合していること、すなわち-C(=O)O-TR（式中、Tは上記に示された基をはじめとする脂環式基R'の3級環炭素である）を意味する。

【0032】上記のように、本発明のポリマーは追加の単位、たとえばシノ単位、ラクトン単位、酸無水物単位を含むこともできる。たとえば、アクリロニトリルまたはメタアクリロニトリルを重合してペンダントのシノ基を提供することができ、または無水マレイン酸を重合して重合した無水物単位を提供することができる。

【0033】本発明のポリマーは短波長、特に248 nmのような300 nm以下、193 nmおよび157 nmのような200 nm以下でイメージされるフォトレジストにおいて好適に使用される。より大きな波長、たとえば248 nmをはじめとする200 nmよりも大きなものについては、ポリマーは好適に芳香族基単位、たとえば重合されたスチレンまたはヒドロスチレン単位を有することができる。

【0034】上記のように、本発明のポリマーの種々の部位が任意に置換されることができる。「置換された」基は1またはそれ以上の可能な位置で、典型的には1、2、または3の位置で、1またはそれ以上の適当な基、たとえばハロゲン（特にF、ClまたはBr）；シアノ；C1-8 アルキル；C1-8 アルコキシ；C1-8 アルキルチオ；C1-8 アルキルスルホニル；C2-8 アルケニル；C2-8 アルキニル；ヒドロキシ；ニトロ；アルカノイル、たとえばC1-8 アルカノイル、たとえばアシルなどにより置換されていてもよい。

【0035】本発明のポリマーは種々の方法により調製することができる。適当な一法は、付加反応で、これはフリーラジカル重合を含むことができ、たとえば選択されたモノマーをラジカル開始剤の存在下で不活性雰囲気下（たとえば、N₂またはアルゴン）、約70℃またはそれ以上などの昇温下で反応させることにより前記の種々の単位が得られるが、反応温度を用いた特定の試薬の反応性および反応溶媒の沸点（溶媒を用いる場合）によって変わる。適当な反応溶媒としては、たとえば、テト

ラヒドロフラン、乳酸エチルなどがあげられる。特定の系に対して適当な反応温度を、当業者らは本発明の開示に基づいて経験的に容易に決定することができる。種々のフリーラジカル開始剤を用いることができる。たとえば、アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)などのアゾ化合物を用いることができる。過酸化化物、過エステル、過酸および過硫酸塩も用いることができる。

【0036】反応させて本発明のポリマーを得ることができる他のモノマーは、当業者らにより特定することができる。たとえば、無水マレイン酸は縮合した無水物がリマー単位を提供するのに好ましい試薬である。無水イタコン酸も、無水ポリマー単位を提供するのに好ましい試薬である。好ましくは無水イタコン酸は重合の前にクロホルムでの抽出などにより精製される。たとえばα-ブチロラクトンなどのビニラクトンもまた好ましい試薬である。フェノールおよび他のフェニル単位は、ビニルフェノールおよび他の置換もしくは非置換のビニルフェニル基の重合により提供することができる。

【0037】好ましくは、本発明のポリマーは800ないし1000〜約100000の重量平均分子量(Mw)を有するのが適当であり、より好ましくは約2000〜約30000、さらに好ましくは約2000〜15000または20000であり、分子量分布(Mw/Mn)は約3またはそれ以下、より好ましくは分子量分布は約2またはそれ以下である。本発明のポリマーの分子量(MwおよびMnのいずれも)は適当にはゲル透過クロマトグラフィーにより決定される。

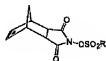
【0038】フォトレジスト配合物において用いられる本発明のポリマーは所望のレジストレリーフイメージの形成を可能にするのに充分量の光生成された基を含まなければならない。たとえば、酸レイビルの適当な量は少なくとも全ポリマー単位の1モル%、より好ましくは約2から50モル%、さらに典型的には全ポリマ

ー単位に基づいては約3から30または40モル%である。好ましいポリマーの例については以下の実施例を参照。前記のように、本発明のポリマーはフォトレジスト組成物、特に化学増幅ポジ型レジスト中の樹脂成分として非常に有用である。本発明のフォトレジストは一般に光活性成分および前記ポリマーを含む樹脂成分を含む。

【0039】樹脂成分はレジストのコーティング層が水性アルカリ性現像液で現像できるようになる量で用いる。本発明のレジスト組成物はさらに活性化放射線での露光によりレジストのコーティング層中に潜像を生成するのに充分な量で好適に使用されるフォト酸生成物質(すなわち、「PAG」)を含む。193nmおよび248nmでのイメージングに好ましいPAGとしては、イミドスルホネート、たとえば以下の式:

【0040】

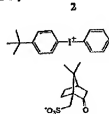
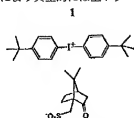
【化5】



【0041】(式中、Rはカンファー、アダマンタン、アルキル(たとえばC₁₋₁₂ アルキル)およびペルフルオロアルキル、たとえばペルフルオロ(C₁₋₁₂ アルキル)、特にペルフルオロオクタンスルホネート、ペルフルオロノナンスルホネートなどである)の化合物があげられる。特に好ましいPAGはN-[(ペルフルオロオクタンスルホニル) オキシ]-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドである。スルホネート化合物、特にスルホン酸塩も適当なPAGである。193nmおよび248nmイメージングに対して適当な2つの化学物質は以下のPAG1および2である:

【0042】

【化6】



【0043】このようなスルホネート化合物は、前記PAG1の合成の詳細を記載した欧州特許出願第9611811. 2号(公開番号第0783136号)に開示されているようにして調製することができる。さらに、先に記載したカンファースルホネート基以外のアニオンと錯体形成した前記の2種のヨドニウム化合物も適している。特に、好ましいアニオンとしては、式RSO₃⁻(式中、Rはアダマンタン、アルキル(たとえば、C₁₋₁₂ アルキル)およびペルフルオロアルキル、たとえばペルフルオロ(C₁₋₁₂ アルキル)である)、特

にペルフルオロオクタンスルホネート、ペルフルオロブタンスルホネートなどがあげられる。他の公知のPAGも本発明のレジストにおいて用いることができる。特に193nmイメージングについては、向上された透明性を提供するために芳香族基を含まないPAG、たとえば上記のイミドスルホネートが一般に好ましい。

【0044】本発明のレジストの好ましい任意の添加剤は付加塩基、特に水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)、テトラブチルアンモニウムフラクトレートであり、現像されたレジストレリーフイメージの解像度を向

上することができる。193 nmでイメージングされるレジストにおいては、好ましい付加塩基はヒンダードアミン、たとえばジアザビシクロウンデセンまたはジアザビシクロノンである。付加塩基は固相形成に対して比較的小量、たとえば約0.03から5重量%で用いるのが適当である。

【0045】本発明のフォトレジストはさらに他の任意の物質を含むことができる。たとえば、他の任意の添加剤としては、抗光酸剤、可塑剤、速度向上剤などがあげられる。このような任意の添加剤は典型的には、比較的高濃度、たとえばレジストの乾燥成分の全重量の約5から30重量%の量で存在することができるフィラーおよび染料以外はフォトレジスト組成物中に低濃度で存在する。

【0046】本発明のレジストは当業者により容易に調製することができる。たとえば、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジストの成分を適当な溶媒、たとえば乳酸エチル、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジグリコールモノメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテートおよび3-エトキシエチルプロピオネート中に溶解させることにより調製することができる。典型的には、組成物の固形分はフォトレジスト組成物の全重量の約5重量%から35重量%の間で変化する。樹脂バインダーおよび光活性成分はフィルムコーティング層および良質な潜像およびレリーフイメージの形成を提供できる量で存在しなければならない。レジスト成分の好ましい量の例については以下の実施例を参照。

【0047】本発明の組成物は一般に公知の方法に従って用いられる。本発明の液体コーティング組成物はスピニング、ディッピング、ローラーコーティングまたは他の公知のコーティング技術などにより基体に施用される。スピニングの場合には、所望のフィルム厚を得るために、用いた具体的スピニング装置、溶液の粘度、スピナー速度およびスピニングに許容される時間に基づいて、コーティング溶液の固形分が調節されることである。

【0048】本発明のレジスト組成物は適当にはフォトレジストでのコーティングをはじめとするプロセスにおいて通常用いられる基体に施用される。たとえば、組成物はマイクロプロセッサの製造用シリコンウェファアまたは二酸化珪素でコートされたシリコンウェファアおよび他の集積回路に適用することができる。アルミニウム-二酸化アルミニウム、ヒ化ガリウム、セラミック、石英、銅、ガラス基体なども適当に用いられる。

【0049】フォトレジストを表面上にコーティングした後、加熱することにより乾燥して、好しくはフォトレジストコーティングが不粘性になるまで溶媒を除去する。その後、公知の方法でマスクを介してイメージ形

成する。露光はフォトレジスト系の光活性成分を有効に活性化して、レジストコーティング層においてパターン形成されたイメージを得ることができるものであり、より詳細には、露光エネルギーは典型的には露光ツールおよびフォトレジスト組成物の成分に応じて約1から100 mJ/cm²の範囲である。

【0050】前記のように、本発明のレジスト組成物のコーティング層は好ましくは短い露光波長、特に300 nm以下および200 nm以下の露光波長、で光活性化される。上記のように、248 nmおよび193 nmが特に好ましい露光波長である。157 nmも好ましい露光波長である。しかしながら、本発明のレジスト組成物は高い波長でも好適なイメージが形成できる。たとえば、約365 nmのより長い波長でイメージ形成される必要がある場合には、本発明の樹脂は適当なPAGおよび感光剤とともに配合することができる。

【0051】露光後、組成物のフィルム層を好ましくは約70℃から約160℃の範囲の温度でベークする。その後、フィルムを現像する。極性現像液、好ましくは水性ベースの現像液、たとえば4級水酸化アンモニウム溶液、たとえば水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液、種々のアミン溶液、好ましくは0.26 Nテトラメチルアンモニウムヒドロキド、たとえばエチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、またはメチルジエチルアミン、アルコールアミン、たとえばエタノールアミンまたはトリエタノールアミン；環状アミン、たとえばピロロール、ピリジンなどを用いることにより、露光されたレジストフィルムはボジ型に作用する。一般に、現像は当業界で認められた方法に従う。

【0052】基体上のフォトレジストコーティングの現像後、現像された基体を、たとえばレジストがない基体領域を公知の方法により化学的にエッチングまたはプレーティングすることによりレジストがない領域を選択的に加工することができる。マイクロエレクトロニック基体を製造するために、たとえば二酸化珪素ウェファアを製造するために、適当なエッチング剤としては、たとえばハロゲンプラズマエッチング剤、たとえば塩素またはフッ素ベースのエッチング剤、たとえばブラスマッシュとして用いられるCl₂またはCF₄/CHF₃エッチング剤のようなガスエッチング剤があげられる。このような加工の後、レジストを公知のストリッピング法を用いて加工された基体から除去する。本発明において記載したすべての文書は本明細書の一部として参照される。以下の非制限的な実施例で本発明を説明する。

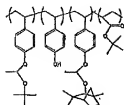
【0053】実施例1

フォトレジスト組成物が以下の成分を混合することにより調製された。量は固形分（溶剤を除く全ての成分）の重量%として示され、レジストは90%が液体である配合物として配合された。

成分
樹脂
PAG
塩基性添加剤
界面活性剤
溶剤

【0054】レジスト中、樹脂は以下の構造を有しており、これは上記のスキームにより調整することができる。

【0055】
【化7】



【0056】レジスト中、PAGはジエーテールベンチルフェニルヨードニウムカンファースルホネート（上記のPAG 2）であり、塩基性添加剤はテトラベンチルアンモニウムヒドロキシドであり、界面活性剤はS i l w e t 7 6

フロントページの続き

- (72)発明者 ティモシー・ジー・アダムズ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01776,
サッドベリー, ダットン・ロード・137
(72)発明者 スザンヌ・コーリー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02048,
マンズフィールド, ウィロー・ストリー
ト・251

量
固形分の残量

4
0.5
0.2

固形分10重量%となる量

0.4であり、溶剤はエチルラケートである。

- 【0057】配合されたレジスト組成物はHMD S 蒸気
で下塗りされた4インチのシリコンウエハーの上にスピ
ンコートされ、真空ホットプレートにより90℃で60
秒ソフトベークされた。レジストコーティング層はフォ
トマスクを通して248nmで露光され、ついで露光さ
れたレジストコーティング層は110℃で露光後ベーク
された。コーティングされたウエハーはついで0.26
Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像
され、レジスト層がイメージ形成された。

【0058】本発明の前記載事項は単に例示的であつ
て、請求項に記載した本発明の精神または範囲を逸脱す
ることなく変形または修正することができると考えられ
る。

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04
AC08 AD01 AD03 BE00 BE10
BG00 CB14 CB16 CB17 CB41
CB45 FA17
4J100 AB07R AF15P AL03Q AL04Q
AL05Q AL08Q BA13R BB17Q
BC02Q BC03Q BC07Q BC09Q
BC12Q CA03 CA05 CA06
JA38

【外国語明細書】

1 Title of Invention

ACETAL/ALICYCLIC POLYMERS AND PHOTORESIST COMPOSITIONS

2 Claims

1. A photoresist composition comprising a photoactive component and a polymer that comprises an alicyclic unit and a photoacid-labile acetal unit.
2. The photoresist of claim 1 wherein the alicyclic unit is a substituent of the acetal unit.
3. The photoresist of claims 1 or 2 wherein the alicyclic unit is a carbon alicyclic unit.
4. The photoresist of claims 1 or 2 wherein the alicyclic unit is a hetero alicyclic unit.
5. The photoresist of claim 1 wherein the acetal unit is a polymer unit separate from the alicyclic unit.
6. The photoresist of any one of claims 1 through 4 wherein the polymer comprises a polymerized acrylate that comprises an acetal group and an alicyclic group.
7. The photoresist of any one of claims 1 through 6 wherein the polymer comprises phenyl groups with one or more acetal ring substituents.
8. The photoresist of any one of claims 1 through 7 wherein the polymer comprises aromatic units.
9. The photoresist of any one of claims 1 through 8 wherein the polymer comprises phenyl units.
10. The photoresist of any one of claims 1 through 6 wherein the polymer is substantially free of aromatic units.

11. The photoresist of any one of claims 1 through 10 wherein the polymer further comprises lactone, anhydride, or nitrile units.
12. The photoresist of any one of claims 1 through 11 wherein the polymer is a terpolymer, tetrapolymer or a pentapolymer.
13. A method of forming a positive photoresist relief image, comprising:
 - (a) applying a coating layer of a photoresist of any one of claims 1 through 12 on a substrate; and
 - (b) exposing and developing the photoresist layer to yield a relief image.
14. The method of claim 13 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of less than about 300 nm.
15. The method of claim 13 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of less than about 200 nm.
16. The method of claim 13 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of about 248 nm, 193 nm or 157 nm.
17. An article of manufacture comprising a microelectronic wafer substrate having coated thereon a layer of the photoresist composition of any one of claims 1 through 12.
18. A polymer that comprises an alicyclic unit and a photoacid-labile acetal unit.
19. A polymer of claim 18 wherein the alicyclic unit is a substituent of the acetal unit.

20. The polymer of claim 18 wherein the acetal unit is a polymer unit separate from the alicyclic unit.

21. The polymer of claims 18, 19 or 20 wherein the alicyclic unit is a carbon alicyclic unit.

22. The polymer of claims 18, 19 or 20 wherein the alicyclic unit is a hetero alicyclic unit.

23. The polymer of any one of claims 18 through 22 wherein the polymer comprises a polymerized acrylate that comprises an acetal group and an alicyclic group.

24. The polymer of any one of claims 18 through 23 wherein the polymer comprises phenyl groups with one or more acetal ring substituents.

25. The polymer of any one of claims 18 through 24 wherein the polymer comprises aromatic units.

26. The polymer of any one of claims 18 through 24 wherein the polymer comprises phenyl units.

27. The polymer of any one of claims 18 through 24 wherein the polymer is substantially free of aromatic units.

28. The polymer of any one of claims 18 through 27 wherein the polymer further comprises lactone, anhydride, or nitrile units.

29. The polymer of any one of claims 18 through 28 wherein the polymer is a terpolymer, tetrapolymer or a pentapolymer.

3 Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to new polymers that contain both photoacid-labile acetal groups and alicyclic moieties such as adamantyl, norbornyl, fenchyl and the like, and the use of such polymers as a resin component for photoresist compositions, particularly chemically-amplified positive-acting resists that can be effectively imaged at short wavelengths such as sub-300 nm and sub-200 nm, particularly 248 nm and 193 nm.

2. Background

Photoresists are photosensitive films used for transfer of images to a substrate. A coating layer of a photoresist is formed on a substrate and the photoresist layer is then exposed through a photomask to a source of activating radiation. The photomask has areas that are opaque to activating radiation and other areas that are transparent to activating radiation. Exposure to activating radiation provides a photoinduced chemical transformation of the photoresist coating to thereby transfer the pattern of the photomask to the photoresist-coated substrate. Following exposure, the photoresist is developed to provide a relief image that permits selective processing of a substrate.

A photoresist can be either positive-acting or negative-acting. For most negative-acting photoresists, those coating layer portions that are exposed to activating radiation polymerize or crosslink in a reaction between a photoactive compound and polymerizable reagents of the photoresist composition. Consequently, the exposed coating portions are

rendered less soluble in a developer solution than unexposed portions. For a positive-acting photoresist, exposed portions are rendered more soluble in a developer solution while areas not exposed remain comparatively less developer soluble. Photoresist compositions are described in Deforest, *Photoresist Materials and Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975 and by Moreau, *Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials*, Plenum Press, New York, ch. 2 and 4.

More recently, chemically-amplified-type resists have been increasingly employed, particularly for formation of sub-micron images and other high performance applications. Such photoresists may be negative-acting or positive-acting and generally include many crosslinking events (in the case of a negative-acting resist) or deprotection reactions (in the case of a positive-acting resist) per unit of photogenerated acid. In the case of positive chemically-amplified resists, certain cationic photoinitiators have been used to induce cleavage of certain "blocking" groups pendant from a photoresist binder, or cleavage of certain groups that comprise a photoresist binder backbone. See, for example, U.S. Patents Nos. 5,075,199; 4,968,581; 4,883,740; 4,810,613; and 4,491,628, and Canadian Patent Application 2,001,384. Upon cleavage of the blocking group through exposure of a coating layer of such a resist, a polar functional group is formed, e.g., carboxyl or imide, which results in different solubility characteristics in exposed and unexposed areas of the resist coating layer. See also R.D. Allen et al., *Proceedings of SPIE*, 2724:334-343 (1996); and P. Trefonas et al. *Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers* (Soc. Of Plastics Engineers), pp 44-58 (Oct. 6, 1997).

While currently available photoresists are suitable for many applications, current resists also can exhibit significant shortcomings, particularly in high performance applications such as formation of highly resolved sub-half micron and sub-quarter micron features.

Consequently, interest has increased in photoresists that can be photoimaged with short wavelength radiation, including exposure radiation of about 250 nm or less, or even about 200 nm or less, such as wavelengths of about 248 nm (provided by KrF laser) or 193 nm (provided by an ArF exposure tool). See European Published Application EP915382A2. Use of such short exposure wavelengths can enable formation of smaller features. Accordingly, a photoresist that yields well-resolved images upon 248 nm or 193 nm exposure could enable formation of extremely small (e.g. sub-0.25 μm) features that respond to constant industry demands for smaller dimension circuit patterns, e.g. to provide greater circuit density and enhanced device performance.

However, many current photoresists are generally designed for imaging at relatively higher wavelengths, such as G-line (436 nm) and I-line (365 nm) are generally unsuitable for imaging at short wavelengths such as sub-200nm. Even shorter wavelength resists, such as those effective at 248 nm exposures, also are generally unsuitable for sub-200 nm exposures, such as 193 nm imaging. For instance, current photoresists can be highly opaque to extremely short exposure wavelengths such as 193 nm, thereby resulting in poorly resolved images.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have now found novel polymers and photoresist compositions that comprise the polymers as a resin component. Polymers of the invention contain alicyclic groups (cage groups) and acetal groups which can undergo a deblocking reaction in the presence of photogenerated acid. Preferably, an alicyclic group is integral to an acetal group, i.e. an acetal group has an alicyclic substituent.

We have found that use of such polymers of the invention can impart significant lithographic properties to photoresists containing the polymer. For instance, the alicyclic groups can provide increased contrast relative to a comparable polymer that does not contain alicyclic moieties. Additionally, the relatively bulky and higher molecular

weight alicyclic groups are less prone to undesirable outgassing during a deblocking reaction. Still further, the alicyclic groups can exhibit outstanding resistance to plasma etchants used during photoresist processing. Photoacid deblocking by-products also can function as dissolution accelerators, i.e. facilitate dissolution of exposed resist regions in aqueous alkaline solution.

Alicyclic groups of polymers of the invention may be suitably carbon alicyclic groups (i.e. the group has all carbon ring members), or heteroalicyclic groups (i.e. the alicyclic has one or more hetero ring members such as N, O or S, more typically O or S). Carbon alicyclic groups are preferred for at least some applications.

Such alicyclic groups are preferably a substituent of acetal groups of the polymer. For example, polymers of the invention suitably comprise groups of the formula: $-O-(CX'Y)-O-(CX'Y)_n-$ Alicyclic, wherein X, Y, X', Y' are each independent a hydrogen or non-hydrogen substituent, or one or more (CX'Y) is an aromatic group such as phenyl, n is an integer of one or greater, and typically is 1 to about 6, 7, or 8, and Alicyclic is a carbon alicyclic or heteroalicyclic group such as optionally substituted adamantyl, optionally substituted norbornyl, and optionally substituted fenchyl. Particularly preferred carbon alicyclic groups include methyladamantyl, ethyl fenchyl, optionally substituted pinanyl, optionally substituted tricyclo decanyl, particularly an alkyl-substituted tricyclo decanyl such as 8-ethyl-8-tricyclodecanyl. Exemplary heteroalicyclic groups include e.g. tetrahydrofuranlyl, morpholino, and the like.

Such acetal groups may be grafted onto a preformed polymer, or may be a substituent of a monomer that can be polymerized to provide a polymer of the invention. For example, such acetal groups can be grafted onto reactive polymer groups such as hydroxy, carboxy and the like, e.g. a vinyl ether grafted onto phenolic oxygens of a phenol-containing polymer. Acrylate monomers that contain such acetal are suitably polymerized to provide a polymer of the invention.

Polymers of the invention also may contain units in addition to the above groups. For example, polymers of the invention also may contain nitrile units such as provided by polymerization of methacrylonitrile and acrylonitrile. Additional contrast enhancing groups also may be present in polymers of the invention, such as groups provided by polymerization of methacrylic acid, acrylic acid, and such acids protected as photoacid labile esters, e.g. as provided by reaction of ethoxyethyl methacrylate, t-butoxy methacrylate, t-butylmethacrylate and the like.

Generally preferred polymers of the invention contain 2, 3, 4 or 5 distinct repeat units, i.e. preferred are copolymers, terpolymers, tetrapolymers and pentapolymers that contain one or more alicyclic and acetal groups as disclosed herein.

Polymers of the invention that are employed in photoresists imaged at 193 nm preferably will be substantially free of any phenyl or other aromatic groups. For example, preferred polymers contain less than about 5 mole percent aromatic groups, more preferably less than about 1 or 2 mole percent aromatic groups, more preferably less than about 0.1, 0.02, 0.04 and 0.08 mole percent aromatic groups and still more preferably less than about 0.01 mole percent aromatic groups. Particularly preferred polymers are completely free of aromatic groups. Aromatic groups can be highly absorbing of sub-200 nm radiation and thus are undesirable for polymers used in photoresists imaged with such short wavelength radiation.

The invention also provides methods for forming relief images, including methods for forming a highly resolved relief image such as a pattern of lines where each line has essentially vertical sidewalls and a line width of about 0.40 microns or less, and even a width of about 0.25, 0.20 or 0.16 microns or less. The invention further provides articles of manufacture comprising substrates such as a microelectronic wafer substrate or liquid crystal display or other flat panel display substrate having coated thereon a

- 6 -

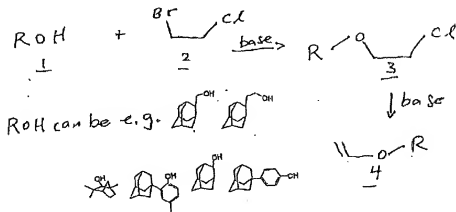
polymer, photoresist or resist relief image of the invention. Other aspects of the invention are disclosed infra.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As discussed above, polymers of the invention contain an alicyclic moiety that is preferably a substituent of a photoacid-labile acetal group.

Such groups suitably can be provided by a vinyl ether that contains an alicyclic group. The vinyl ether is suitably provided by an alicyclic alcohol. For instance, an exemplary synthesis is shown in the following Scheme 1.

Scheme 1



In the above Scheme 1, the alicyclic alcohol 1 is reacted with 1,2-dihaloethyl 2 in the presence of base such as a hydride, e.g. sodium hydride or lithium aluminum hydride or the like in a suitable solvent e.g. tetrahydrofuran and the like. The resulting halo-ether 3 is treated with a suitable base to provide the alicyclic vinyl ether 4. Suitable bases for the dehydrohalogenation reaction include a hydroxide such as sodium or potassium hydroxide in the presence of an alkyl ammonium salt such as tetrabutyl ammonium

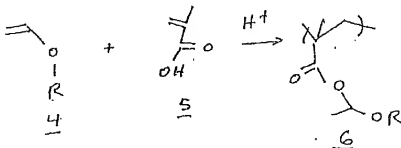
- 7 -

hydrogen sulfate. The elimination reaction can be run in a variety of solvents, including mixed solvent systems such as water and an aromatic solvent e.g. water and benzene, toluene and/or xylene.

Such vinyl ether compounds 4 then can be grafted e.g. under acidic conditions onto a preformed polymer, e.g. onto hydroxy groups of a phenolic polymer, or other reactive polymer groups such as carboxy or other hydroxy moieties. For example, the preformed polymer may be admixed in a suitable solvent together with the vinyl ether compound and an acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid, malonic acid or a sulfuric acid. Suitable solvents include e.g. acetone, tetrahydrofuran, diglyme and dioxane.

The vinyl ether compounds 4 also may be employed as a reagent for monomers that can be polymerized to provide polymer units that contain acetal/alicyclic groups. That approach is exemplified in the following Scheme 2:

Scheme 2

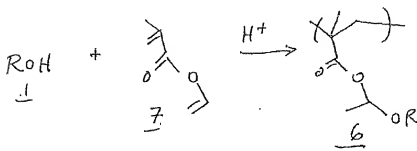


As shown in above Scheme 2, the vinyl ether 4 can be reacted in the presence of a monomer that contains a hydroxy or carboxy moiety as exemplified by methacrylic acid 5 to provide polymerized units that contain the photoacid-labile units of polymer 6 which comprise alicyclic groups R. Exemplary alicyclic R groups are depicted in the above

Scheme 1 groups as R groups of ROH compounds. The units 5 may be co-polymerized with other units to provide copolymers, terpolymers, tetrapolymers and the like. For instance, suitable groups to co-polymerize with units 5 include e.g. optionally substituted styrene, optionally substituted phenol, acrylonitrile, methacrylonitrile, and the like.

The alicyclic alcohol 1 also may be employed as a reagent for monomers that can be polymerized to provide polymer units that contain acetal/alicyclic groups. That approach is exemplified in the following Scheme 3:

Scheme 3

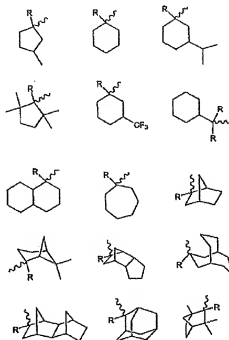


As shown in above Scheme 3, the alicyclic alcohol 1 can be reacted in the presence of a divinyl monomer that contains a hydroxy or carboxy moiety as exemplified by vinyl methacrylate 7 to provide polymerized units that contain the photoacid-labile units of polymer 6 with alicyclic groups R. Exemplary alicyclic R groups are depicted in the Scheme 1 above as compounds ROH. As discussed above with respect to units 5 of Scheme 2, units 7 may be co-polymerized with other units to provide copolymers, terpolymers, tetrapolymers and the like. For instance, suitable groups to co-polymerize with units 7 include e.g. optionally substituted styrene, optionally substituted phenol, acrylonitrile, methacrylonitrile, and the like.

Preferred alicyclic moieties of polymers of the invention have rather large volume. Such bulky alicyclic groups can provide enhanced resolution when used in photoresists of the invention.

More particularly, preferred alicyclic groups will have a molecular volume of at least about 125 or about 130 Å³, more preferably a molecular volume of at least about 135, 140, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, or 200 Å³. Alicyclic groups larger than about 220 or 250 Å³ may be less preferred, in at least some applications. References herein to molecular volumes designate volumetric size as determined by standard computer modeling, which provides optimized chemical bond lengths and angles. A preferred computer program for determining molecular volume as referred to herein is Alchemy 2000, available from Tripos. For a further discussion of computer-based determination of molecular size, see T Omote et al, *Polymers for Advanced Technologies*, volume 4, pp. 277-287.

Particularly preferred alicyclic groups of polymers of the invention include tertiary groups such as the following, where the wavy line depicts a bond to the carboxyl oxygen of the ester group, and R is suitably hydrogen or more preferably optionally substituted alkyl, particularly C₁₋₄ alkyl such as methyl, ethyl, etc.



Polymers of the invention also may contain photoacid-labile groups that do not contain an alicyclic moiety, including photoacid labile groups other than acetal groups. For example, polymers of the invention may contain photoacid-labile ester units, such as a photoacid-labile alkyl ester. Generally, the carboxyl oxygen (i.e. the carboxyl oxygen as underlined as follows: $\text{-C(=O)\underline{O}}$) of the photoacid-labile ester will be covalently linked to the quaternary carbon. Branched photoacid-labile esters are generally preferred such as t-butyl and $\text{-C(CH}_3)_2\text{CH(CH}_3)_2$.

- 11 -

Also preferred photoacid-labile groups in addition to acetal groups of polymers of the invention are esters that contain a tertiary alicyclic hydrocarbon ester moiety. Preferred tertiary alicyclic hydrocarbon ester moieties are polycyclic groups such as adamantyl, ethylfenyl or a tricyclo decanyl moiety. References herein to a "tertiary alicyclic ester group" or other similar term indicate that a tertiary alicyclic ring carbon is covalently linked to the ester oxygen, i.e., $\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{TR}'$ where T is a tertiary ring carbon of alicyclic group R', including those groups depicted above.

As discussed above, polymers of the invention also may contain additional units such as cyano units, lactone units or anhydride units. For example, acrylonitrile or methacrylonitrile may be polymerized to provide pendant cyano groups, or maleic anhydride may be polymerized to provide a fused anhydride unit.

As discussed above, polymers of the invention are preferably employed in photoresists imaged at short wavelengths, particularly sub-300 nm such as 248 nm and sub-200 nm such as 193 nm and 157 nm. For such higher wavelength applications, such as above 200 nm, including 248 nm, the polymer may suitably contain aromatic units, e.g. polymerized styrene or hydroxystyrene units.

As discussed, various moieties of polymers of the invention may be optionally substituted. A "substituted" substituent may be substituted at one or more available positions, typically 1, 2, or 3 positions by one or more suitable groups such as e.g. halogen (particularly F, Cl or Br); cyano; C_{1-8} alkyl; C_{3-8} alkoxy; C_{1-8} alkylthio; C_{1-8} alkylsulfonyl; C_{2-8} alkenyl; C_{2-8} alkynyl; hydroxyl; nitro; alkanoyl such as a C_{1-8} alkanoyl e.g. acyl and the like; etc.

Polymers of the invention can be prepared by a variety of methods. One suitable method is an addition reaction which may include free radical polymerization, e.g., by reaction of selected monomers to provide the various units as discussed above in the

presence of a radical initiator under an inert atmosphere (e.g., N_2 or argon) and at elevated temperatures such as about $70^\circ C$ or greater, although reaction temperatures may vary depending on the reactivity of the particular reagents employed and the boiling point of the reaction solvent (if a solvent is employed). Suitable reaction solvents include e.g. tetrahydrofuran, ethyl lactate and the like. Suitable reaction temperatures for any particular system can be readily determined empirically by those skilled in the art based on the present disclosure. A variety of free radical initiators may be employed. For example, azo compounds may be employed such as azo-bis-2,4-dimethylpentanenitrile. Peroxides, peresters, peracids and persulfates also could be employed.

Other monomers that can be reacted to provide a polymer of the invention can be identified by those skilled in the art. For example, maleic anhydride is a preferred reagent to provide fused anhydride polymer units. Itaconic anhydride also is a preferred reagent to provide anhydride polymer units, preferably where the itaconic anhydride has purified such as by extraction with chloroform prior to polymerization. Vinyl lactones are also preferred reagents, such as alpha-butyrolactone. Phenolic and other phenyl units can be provided by polymerization of vinyl phenyl, and other substituted and unsubstituted phenyl groups such as styrene.

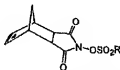
Preferably a polymer of the invention will have a weight average molecular weight (M_w) of about 800 or 1,000 to about 100,000, more preferably about 2,000 to about 30,000, still more preferably from about 2,000 to 15,000 or 20,000, with a molecular weight distribution (M_w/M_n) of about 3 or less, more preferably a molecular weight distribution of about 2 or less. Molecular weights (either M_w or M_n) of the polymers of the invention are suitably determined by gel permeation chromatography.

Polymers of the invention used in photoresist formulations should contain a sufficient amount of photoacid labile groups to enable formation of resist relief images as desired. For instance, suitable amount of acid labile groups will be at least 1 mole percent of total units of the polymer, more preferably about 2 to 50 mole percent, still more typically about 3 to 30 or 40 mole percent of total polymer units. See the examples which follow for exemplary preferred polymers.

As discussed above, the polymers of the invention are highly useful as a resin component in photoresist compositions, particularly chemically-amplified positive resists. Photoresists of the invention in general comprise a photoactive component and a resin component that comprises a polymer as described above.

The resin binder component should be used in an amount sufficient to render a coating layer of the resist developable with an aqueous alkaline developer.

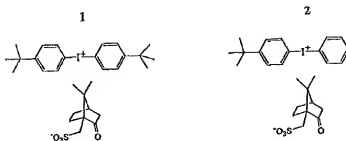
The resist compositions of the invention also comprise a photoacid generator (i.e. "PAG") that is suitably employed in an amount sufficient to generate a latent image in a coating layer of the resist upon exposure to activating radiation. Preferred PAGs for imaging at 193 nm and 248 nm imaging include imidosulfonates such as compounds of the following formula:



wherein R is camphor, adamantane, alkyl (e.g. C₁₋₁₂ alkyl) and perfluoroalkyl such as perfluoro(C₁₋₁₂alkyl), particularly perfluorooctanesulfonate, perfluorononanesulfonate and the like. A specifically preferred PAG is N-((perfluorooctanesulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide.

- 14 -

Sulfonate compounds are also suitable PAGs, particularly sulfonate salts. Two suitable agents for 193 nm and 248 nm imaging are the following PAGS 1 and 2:



Such sulfonate compounds can be prepared as disclosed in European Patent Application 96118111.2 (publication number 0783136), which details the synthesis of above PAG 1.

Also suitable are the above two iodonium compounds complexed with anions other than the above-depicted camphorsulfonate groups. In particular, preferred anions include those of the formula RSO_3^- where R is adamantane, alkyl (e.g. C_{1-12} alkyl) and perfluoroalkyl such as perfluoro (C_{1-12} alkyl), particularly perfluorooctanesulfonate, perfluorobutanesulfonate and the like.

Other known PAGS also may be employed in the resists of the invention. Particularly for 193 nm imaging, generally preferred are PAGS that do not contain aromatic groups, such as the above-mentioned imidosulfonates, in order to provide enhanced transparency.

A preferred optional additive of resists of the invention is an added base, particularly tetrabutylammonium hydroxide (TBAH), or tetrabutylammonium lactate, which can enhance resolution of a developed resist relief image. For resists imaged at 193 nm, a preferred added base is a hindered amine such as diazabicyclo undecene or

diazabicyclononene. The added base is suitably used in relatively small amounts, e.g. about 0.03 to 5 percent by weight relative to the total solids.

Photoresists of the invention also may contain other optional materials. For example, other optional additives include anti-striation agents, plasticizers, speed enhancers, etc. Such optional additives typically will be present in minor concentrations in a photoresist composition except for fillers and dyes which may be present in relatively large concentrations, e.g., in amounts of from about 5 to 30 percent by weight of the total weight of a resist's dry components.

The resists of the invention can be readily prepared by those skilled in the art. For example, a photoresist composition of the invention can be prepared by dissolving the components of the photoresist in a suitable solvent such as, for example, ethyl lactate, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether; propylene glycol monomethyl ether acetate and 3-ethoxyethyl propionate. Typically, the solids content of the composition varies between about 5 and 35 percent by weight of the total weight of the photoresist composition. The resin binder and photoactive components should be present in amounts sufficient to provide a film coating layer and formation of good quality latent and relief images. See the examples which follow for exemplary preferred amounts of resist components.

The compositions of the invention are used in accordance with generally known procedures. The liquid coating compositions of the invention are applied to a substrate such as by spinning, dipping, roller coating or other conventional coating technique. When spin coating, the solids content of the coating solution can be adjusted to provide a desired film thickness based upon the specific spinning equipment utilized, the viscosity of the solution, the speed of the spinner and the amount of time allowed for spinning.

- 16 -

The resist compositions of the invention are suitably applied to substrates conventionally used in processes involving coating with photoresists. For example, the composition may be applied over silicon wafers or silicon wafers coated with silicon dioxide for the production of microprocessors and other integrated circuit components. Aluminum-aluminum oxide, gallium arsenide, ceramic, quartz, copper, glass substrates and the like are also suitably employed.

Following coating of the photoresist onto a surface, it is dried by heating to remove the solvent until preferably the photoresist coating is tack free. Thereafter, it is imaged through a mask in conventional manner. The exposure is sufficient to effectively activate the photoactive component of the photoresist system to produce a patterned image in the resist coating layer and, more specifically, the exposure energy typically ranges from about 1 to 100 mJ/cm², dependent upon the exposure tool and the components of the photoresist composition.

As discussed above, coating layers of the resist compositions of the invention are preferably photoinitiated by a short exposure wavelength, particularly a sub-300 and sub-200 nm exposure wavelength. As discussed above, 248 nm and 193 nm are particularly preferred exposure wavelengths. 157 nm also is a preferred exposure wavelength. However, the resist compositions of the invention also may be suitably imaged at higher wavelengths. For example, a resin of the invention can be formulated with an appropriate PAG and sensitizer if needed and imaged at higher wavelengths e.g. 365 nm.

Following exposure, the film layer of the composition is preferably baked at temperatures ranging from about 70°C to about 160°C. Thereafter, the film is developed. The exposed resist film is rendered positive working by employing a polar developer, preferably an aqueous based developer such as quaternary ammonium hydroxide solutions such as a tetra-alkyl ammonium hydroxide solution; various amine solutions

preferably a 0.26 N tetramethylammonium hydroxide, such as ethyl amine, n-propyl amine, diethyl amine, di-n-propyl amine, triethyl amine, or methyl(diethyl) amine; alcohol amines such as diethanol amine or triethanol amine; cyclic amines such as pyrrole, pyridine, etc. In general, development is in accordance with procedures recognized in the art.

Following development of the photoresist coating over the substrate, the developed substrate may be selectively processed on those areas bared of resist, for example by chemically etching or plating substrate areas bared of resist in accordance with procedures known in the art. For the manufacture of microelectronic substrates, e.g., the manufacture of silicon dioxide wafers, suitable etchants include a gas etchant, e.g. a halogen plasma etchant such as a chlorine or fluorine-based etchant such as Cl_2 or CF_4/CHF_3 etchant applied as a plasma stream. After such processing, resist may be removed from the processed substrate using known stripping procedures.

All documents mentioned herein are incorporated herein by reference. the following non-limiting example is illustrative of the invention.

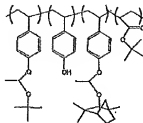
Example 1:

A photoresist composition is prepared by admixing the following components where amounts are expressed as weight percent of solids (all components except solvent) and the resist is formulated as a 90 percent fluid formulation:

<u>Component</u>	<u>Amount</u>
Resin	balance solids
PAG	4
Basic additive	0.5
Surfactant	0.2
Solvent	to 10 weight percent solids

- 18 -

In the resist, the resin has the following structure which can be prepared as set forth in the above Schemes.



In the resist, the PAG is di-*t*-butylphenyliodonium camphorsulfonate (PAG 2 above); the basic additive is tetrabutylammonium hydroxide; the surfactant is Silwet 7604; and the solvent is ethyl lactate.

The formulated resist composition is spin coated onto HMDS vapor primed 4 inch silicon wafers and softbaked via a vacuum hotplate at 90°C for 60 seconds. The resist coating layer is exposed through a photomask at 248 nm, and then the exposed resist coating layer is post-exposure baked at 110°C. The coated wafers are then treated with 0.26 N aqueous tetramethylammonium hydroxide solution to develop the imaged resist layer.

The foregoing description of the invention is merely illustrative thereof, and it is understood that variations and modification can be made without departing from the spirit or scope of the invention as set forth in the following claims.

1 Abstract

The invention includes polymers that contain an alicyclic group (cage group) and acetal group which can undergo a deblocking reaction in the presence of photogenerated acid. The invention also provides photoresists that contain such polymers, particularly for imaging at short wavelengths such as sub-300 nm and sub-200 nm.

2 Representative Drawing

Nothing